

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

特許権主領	
スイス 国 1974 年 1 月 29 日 第 1147/74 号	号
国 1974 年 月 日 第 号	号
国 1974 年 月 日 第 号	号



## 特 許 願

昭和 50 年 1 月 29 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

### 1. 発明の名称

コリネン・アミン  
香料組成物

### 2. 発明者

住 所 スイス国オネツクス/ジュネーヴ・シユマン・ドウ・ロエツクス 44

氏 名 カール・ハインリッヒ・シユルテ・エルテ (ほか2名)

### 3. 特許出願人

住 所 スイス国ジュネーブ1・ルート・ド・レーン(番地なし)

名 称 ファイルメニツピ・ソシエテ・アノニム

代表者 ジュゼツペ・サルヴァドリ  
同 ジョルジュ・コント

国 籍 スイス国

### 4. 代 理 人 〒100

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目8番1号

新東京ビルダング 電話(216)5031~5番

氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ



50 012298

方 式 審 査 (特許)

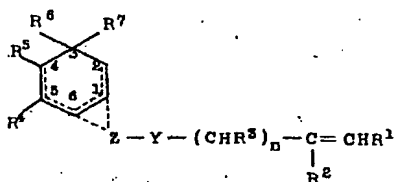
明 細 書

### 1 発明の名称

香料組成物

### 2 特許請求の範囲

式:



〔この式は飽和環又は点線で示したように、環の1-、4-もしくは6-位で独立した二重結合又は1-及び4-、1-及び5-又は4-及び6-位で2つの二重結合を有し、該式中nは整数0、1又は2を表わし、Zは1-又は6-位で環の炭素原子と結合しており、かつ基-CO、-COR<sup>8</sup>又は-C(OR<sup>8</sup>)<sub>2</sub> (式中R<sup>8</sup>はアシル基

を表わし、R<sup>9</sup>は、独立している場合には、炭素原子数1~6を有するアルキル基又は一結合

(1)

## ⑩ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 50-105841

⑬公開日 昭50.(1975). 8.20

⑫特願昭 50-12298

⑭出願日 昭50.(1975). 1.29

審査請求 未請求 (全25頁)

庁内整理番号

6855 44	6580 49
7192 44	7138 44
7118 43	7431 44
6742 43	7025 49
6910 44	6617 44

⑫日本分類

31 F0  
16 C852  
16 C86  
16 E38  
16 E44  
16 E56  
34 K3  
38 A23  
30 C5  
31 A0

⑬Int.Cl<sup>2</sup>

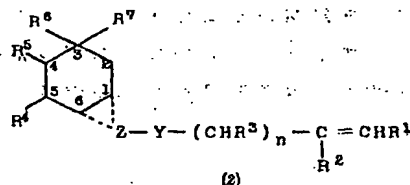
A61K 7/46//  
C07C 49/61  
C07C 69/07  
C07C 69/45  
C07C 69/24  
C07D325/00  
A23L 1/226  
A23L 1/235

なつてゐる場合には、炭素原子数2~6を有するアルキレニル基を表わす)を表わし; Yは酸素原子又はメチレン基を表わし; R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>の各々は水素を表わし、又はこれらの1つはメチル基を表わし、他の各々は炭素原子を表わす、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>の各々は炭素原子数1~3のアルキル基を表わし、又はこれらの1つは前記のアルキル基を表わし、他者は水素原子を表わす)の化合物と賦形剤、キャリア又は稀釈剤より成ることを特徴とする、香料組成物。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は香料及び香昧料としてのある脂環族液体並びに香料組成物及び賦香された製品に関する。

本発明による化合物は次の一般式を有する:



(2)

香味成分及び香味一変調剤である。

これらの特別に有用な性質のために、本発明による化合物は食料、飼料、飲料、医薬調剤及びタバコ製品の感覚受容性性質の変調、強調又は改良及び人工香味組成物の製造に使用することができるものと判明した。用語“食料”は広範に使用し、コーヒー、紅茶及びチョコレートを含む。

代表例としては、式(I)の化合物は種々の香調例えば果物様、青物様、木材様及び油様調を発する。これら香調性質はガルバヌム又は杜松油によつて発せられる香を想起せしめる。

更に、式(I)の化合物は有用な嗅感性性質を有する、従つて香料製造工業で使用することができる。これらは種々の芳香調、例えば青物様、草様及び果実様香調を与える。これらの芳香性質は殊にガルバヌム油が発する香を追想せしめ、極めて多くの組成物例えば植物、木、青物、テプリー(chypro)又は動物性タイプの組成物と調和のとれた組合せが可能である。化合物(I)

(4)

次は式(I)の化合物の詳細な例である：

- 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキシル)-  
ペント-4-エン-1-オン、  
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、  
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、  
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4,  
6-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン、  
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,  
5-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン、  
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-4-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オ  
ン、  
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イ  
ルアセート、

(6)

[この式は飽和環又は、点線で示したように、  
環の1-, 4-もしくは6-位で独立した二重  
結合又は1-及び4-, 1-及び5-, 又は4-  
及び6-位で2つの二重結合を有し、該式中、  
nは整数0、1又は2を表わし；2は1-又は  
6-位で環の炭素原子と結合しており、かつ  
基-CO、-COR<sup>6</sup>又は-C(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub> (式中、R<sup>6</sup>は

アルキル基を表わし、R<sup>9</sup>は、独立している場合  
には、炭素原子数1~6を有するアルキル又は  
、一連になつている場合には、炭素原子数2~  
6を有するアルキレニル基を表わす)を表わし；  
Yは酸素原子又はメチレン基を表わし；R<sup>1</sup>、  
R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>の各々は水素を表わし、  
又はこれらの1つはメチル基を表わし、他の各  
々は水素原子を表わす、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>の各々は炭  
素原子数1~3のアルキル基を表わし、他者は  
水素原子を表わす]。

前記化合物は興味ある感覚受容性性質を有し、  
従つて有用な賦香剤及び芳香一変調剤並びに

(8)

を香料組成物に混入すると、濃厚かつ強力で、  
明確かつ刺激的な青物様特性が惹起される。

また化合物(I)は成る精油の再構成並びに賦香  
製品例えばトイレ用石けん、化粧品、洗淨剤、  
家庭用品、ワックス又はエア・リフレッシャ-  
の製造に殊に有用である。

式(I)の化合物は単独で又は他のものと混合し  
て及び/又は稀釈剤、キャリア又は賦形剤の存  
在で使用することができる。

興味ある芳香効果は、式(I)の化合物が全組成  
物の約0.01~5重量%を構成する場合に得る  
ことができるのが特徴的である。有利な割合は  
約0.01~2%である。本発明による化合物は  
殊に強力であり、前記数値の下限の濃度で興味  
ある芳香効果を惹起せしめるに充分である。

しかしながら、特殊な感覚受容性効果を達成  
するために、前記範囲を変化させてよいのは理  
解されるべきである。下記例で本発明の範囲内  
の適用を示すが、本発明はこれに限定されるも  
のではない。

(6)

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イ  
ルホルメート、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-  
エン-1-イル)-1,1-エチレンジオキシ  
-ペント-4-エン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イ  
ルアセテート、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イ  
ルホルメート、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-1,1-エチレンジオキシ  
-ペント-4-エン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,  
4-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-ヘキス-6-エン-1-オ

(7)

-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン、

1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキス  
-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン、

1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキサ  
-4,6-ジエン-1-イル)-ペント-4-  
エン-1-オン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-プト-3-エン-1-オン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-3-メチル-プト-3-エ  
ン-1-オン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-2-メチル-プト-3-エ  
ン-1-オン、

プロブ-2-エン-1-イル-(3,3-ジメ  
チル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-  
カルボキシレート、

1-(3,5-ジメチル-シクロヘキス-6-

(8)

ン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-  
エン-1-イル)-ヘキス-4-エン-1-オ  
ン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-ヘキス-4-エン-1-オ  
ン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-  
エン-1-イル)-3-メチル-ペント-4-  
エン-1-オン、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-  
エン-1-イル)-3-メチル-ペント-4-  
エン-1-オン、

1-(4,4-ジメチル-シクロヘキス-1-  
エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オ  
ン、

1-(3,3,4-トリメチル-シクロヘキス  
-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン、

1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキス

(9)

エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オ  
ン、

1-(シス-3,4-ジメチル-シクロヘキス  
-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン、

1-(トランス-3,4-ジメチル-シクロヘ  
キス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エ  
ン-1-オン 及び

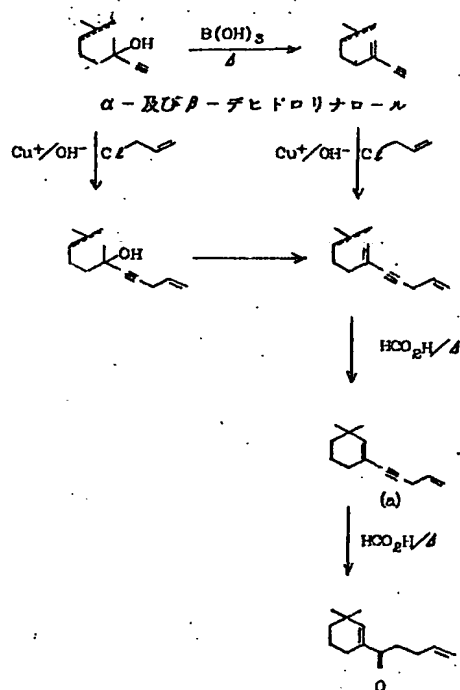
1-(トランス-3,4-ジメチル-シクロヘ  
キス-1-エン-1-イル)-ペント-エン-  
1-オン。

本発明による化合物は下記方法の1つで製造  
され、次の反応過程によつて説明する：

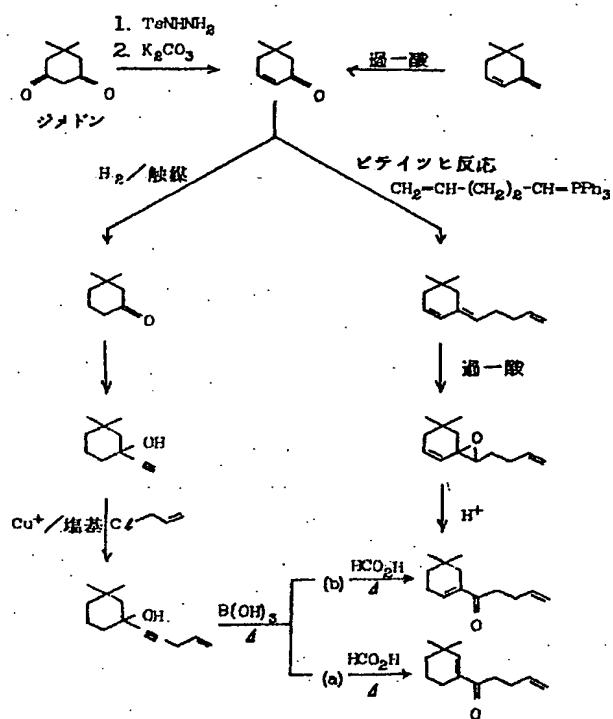
方法1



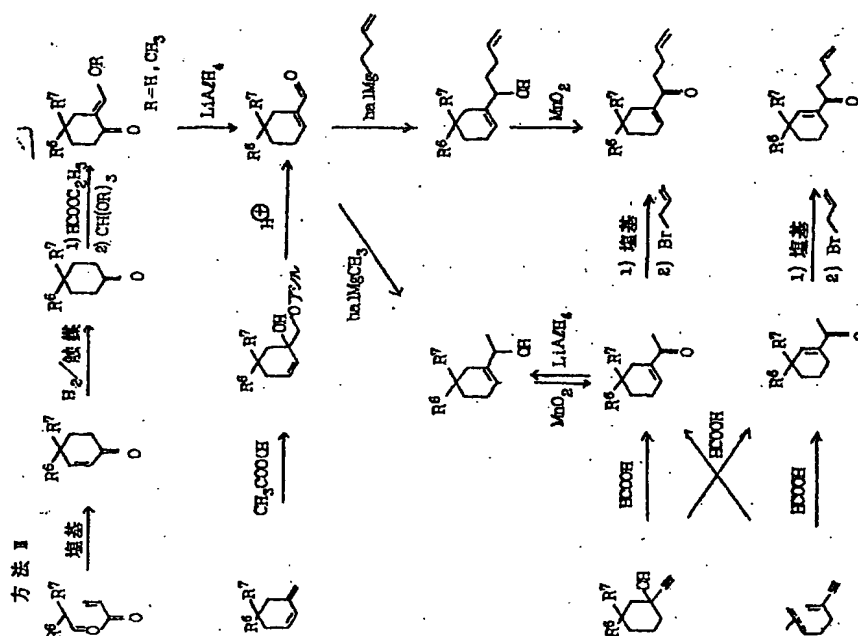
### 方法 1



41



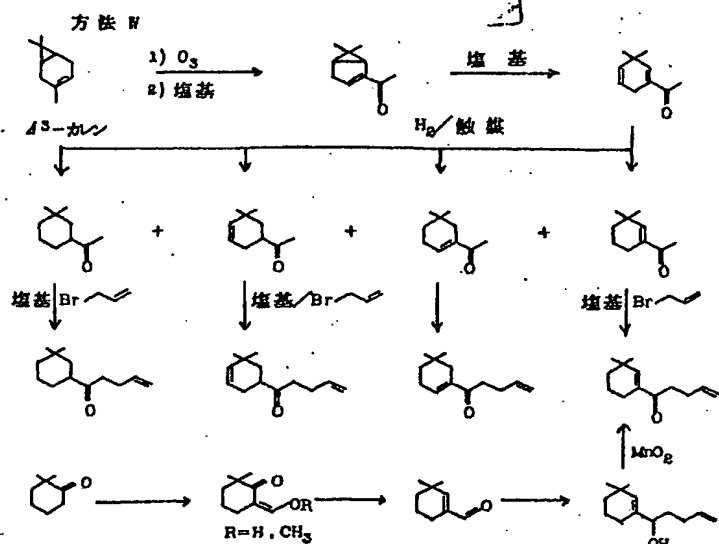
(12)



$1-(3,3\text{-ジメチルシクロヘキサン-1-イル})\text{-ペン-1-イル}$   
 $\text{-エン-1-イル}$   $\text{オクチル-1-(3,3-ジメチルシクロヘキサン-8-イル)}$   
 $\text{-イル}$   $\text{ペン-1-イル}$   $\text{-エン-1-イル}$  となる。

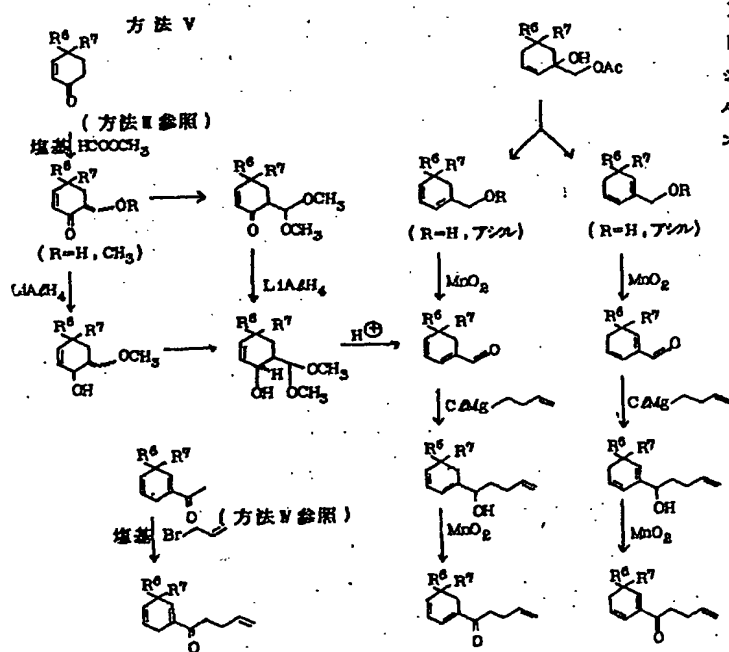
こうして次の化合物が得られる：

- 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキシル)-ペント-4-エン-1-オン、
- 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-4-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、
- 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン 及び
- 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。



03

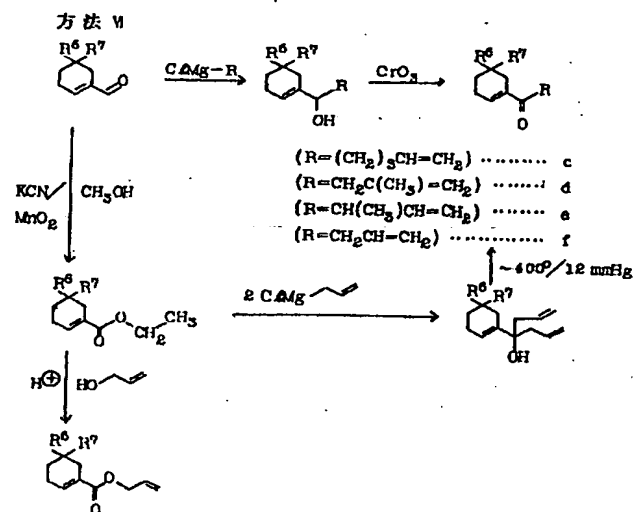
04



05

06

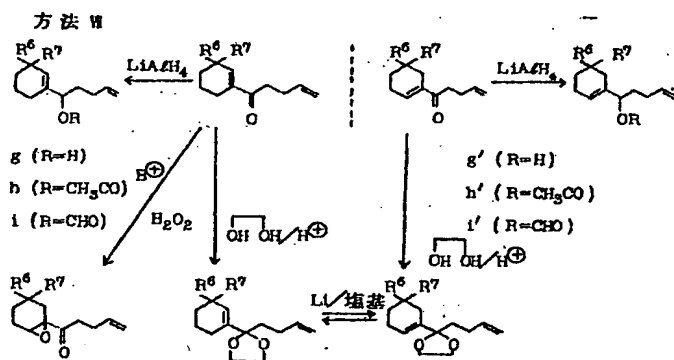
- 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,4-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4,6-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,5-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンがこうして得られた。



こうして次の化合物が製造される:

プロブ-2-エン-1-イル (3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-カルボキシレート、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ヘキス-5-エン-1-オン、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-3-メチルブト-3-エン-1-オン、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-2-メチルブト-3-エン-1-オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ブト-3-エン-1-オン。

05

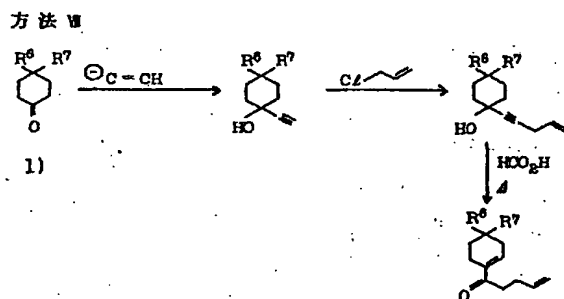


こうして次の化合物が得られる:

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イル酢酸塩、  
 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イル酪酸塩、  
 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-1,1-エチレンジオキシ-ペント-4-エン、  
 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イル酢酸塩、  
 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イル酪酸塩 及び  
 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-1,1-エチレンジオキシ-ペント-4-エン。

07

06

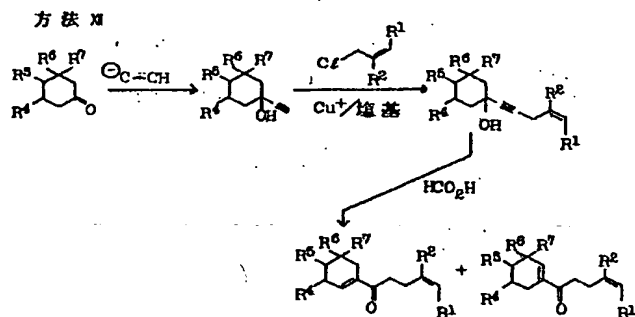


1) ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (J. Org. Chem.) 第23巻、1507 (1958年) 及び同第37巻、1020 (1972年) 参照  
 前記方法で1-(4,4-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンが合成された。

08







こうして下記化合物が得られる：

1-(3,5-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、

1-(シス-3,4-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、

1-(トランス-3,4-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン及び

1-(トランス-3,4-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン

ヒドロリナロールを使用することにより、不飽和オレフィン類の混合物が86%の収率で得られた。得られたオレフィン類は分留、引続く準備された気相クロマトグラフィー(v.p.c)〔長さ50、130°のカーボワックス(CARBOWAX)カラム(CARBOWAXは登録商標である)〕で他のものから分離することができた。

b) イソプロパノール5ml中の前記したようにして得られたオレフィン混合物それぞれ2gをメタノール5ml中のKOH 1.1g、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.15g、CuCl 0.1gの冷却された混合物に滴加した。30分後、こうして得られた反応混合物に、塩化アリル1.5gを緩慢に加えた。攪拌下に一夜放置した後、該混合物を水及び石油エーテルで希釈し、分離せる有機相を洗浄、乾燥及び蒸発にさらした。残渣を加圧球中で蒸留することによつて、6-メチレン-10-メチル-ウンデカ-1,10-ジエン-4-イン及び6-メチレン-10-メチル-ウンデカ-1,9-ジエン-4-インがそれぞれ収率約80%で得

キス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

次に式(1)の化合物の製造に使用された詳細な合成法を略述する。温度は摂氏度であり、略記号は普通の意味である。

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン

(方法Iによる製造)

a) α-デヒドロリナロール100gを70~80°でB(OH)<sub>3</sub> 30gの存在で12 mmHgで、水形成がもう観察されなくなるまで加熱した。その後、浴温度を緩慢に160~170°に上げ、この温度で3-メチレン-7-メチル-オクト-1-イン-7-エンと3,7-ジメチル-オクト-1-イン-3,7-ジエンより成る混合物を蒸留することによつて捕集した(収率47%)。相応するα-異性体の代わりにβ-デ

れぞれ8,10-ジメチル-ウンデカ-1,6,10-トリエン-4-イン及び6,10-ジメチル-ウンデカ-1,6,9-トリエン-4-インとの混合物で得られた。

c) 前記したようにして得られたオレフィン類混合物100gを90~100°で80%硫酸の200mlの存在で加熱した。1½時間後に、出発物質の5%が1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-インに変つた。反応混合物からのそれらの分離は、該混合物の水及び石油エーテルでの希釈によつて可能であり、有機相の分離は引続き普通の処理、洗浄及び乾燥、蒸発及び蒸留によつて可能であつた。該オレフィン混合物(77g)をその後、その2つの成分に準備されたv.p.cによつて分離した。

d) 上のようにして得られたオレフィン混合物3gをその後約9gの80%  $\text{H}_2\text{O}_2\text{H}$  の存在で24時間加熱した。冷却した後、反応混合物を水及び石油エーテルで稀釈し、分離しながら、有機相を普通の処理にさらした。蒸留すると沸点  $85 \sim 75^\circ/12\text{mmHg}$  を有するフラクション2.8gが得られた。前記フラクションは1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン(A)及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン(B)のそれぞれ2:3の混合物75%より成っていた。

(A):  $n_D^{20} = 1.4891$ ;  $d_4^{20} = 0.9247$

IR: 3080, 1620, 1675, 1640, 990, 910  $\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 1.06(6H, 2s), 4.73 ~ 6.00(3H, m); 6.40(1H, m)  $\delta$  ppm;

MS:  $M^+ = 192(13)$ ;  $m/e$ : 177(6), 137(100), 109(85), 93(12), 81(32), 67(55).

例

38巻、3837(1973年)参照)。

a) キシレン100ml中のトリフェニルホスフィン27g、5-プロモペント-1-エン15gの混合物を40時間還流した。0 ~  $5^\circ\text{C}$  に冷却した後、臭化ホスホニウム塩を濾過することによつて分離した(33g; 収率100%) 沸点  $188 \sim 190^\circ$ 。

b) ジエチルエーテル中のブチル-リチウムの14%溶液8gを窒素下に15分以内にエーテル80ml中の前記臭化ホスホニウムの7gの懸濁液に加えた。5 ~  $10^\circ\text{C}$  に冷却した、得られた赤色溶液にエーテル100ml中の3,3-ジメチル-シクロヘキス-5-エン-1-オン2.1gを添加し、その後反応混合物を3時間攪拌し、通過しかつ微明な溶液を水で中性になるまで洗浄した。加圧球中で蒸発及び蒸留すると、(3,3-ジメチル-シクロヘキス-5-エン-1-イルデン)-ペント-4-エン1.5g(収率50%)が得られた。

c) 上で得られたオレフィン1.5gを  $\text{OH}_2\text{O}_2$

例

55(50), 41(45)。

(B):  $n_D^{20} = 1.4879$ ;  $d_4^{20} = 0.9262$

IR: 3080, 1680, 1640, 990, 820  $\text{cm}^{-1}$

NMR: 0.88(6H, 2s), 1.32(2H, t, J=7Hz), 4.75 ~ 6.20(3H, m), 6.73(1H, m)  $\delta$  ppm;

MS:  $M^+ = 192(7)$ ;  $m/e$ : 177(5), 164(3), 149(2), 137(100), 121(6), 109(45), 93(6), 81(13), 67(33), 55(28), 41(16)。

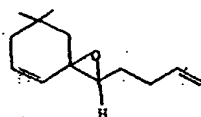
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン

(方法Iによる製造)

下記装置で出発物質として使用した3,3-ジメチル-シクロヘキス-5-エン-1-オンは公知方法で合成した(ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.) 第

例

20巻中で酢酸ナトリウム1gの存在で、40%過酢酸2gで約  $10^\circ\text{C}$  でエポキシ化した。該混合物を攪拌下に3時間放置し、その後有機相を普通の処理にさらした。蒸留で式:



のエポキシド1.3gが得られた。この生成物をその後8時間  $100^\circ\text{C}$  でジオキサン100ml中の活性炭0.5gで処理した。蒸留は油状物質1.1gを生ぜしめ、これはv.p.c分析では1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン30%を含有することを示した。

d) 3,3-ジメチル-シクロヘキス-5-エン-1-オンの酸化的水素添加を通常の方法で木炭上のパラジウムの存在で実施し、3,3-ジメチル-シクロヘキサノンが得られた。塩

例

活性媒体におけるアセチレンでの後続せるエチル化は1-エチル-1-ヒドロキシ-3,3-ジメチル-シクロヘキサンを収率約50%で生ぜしめた。

b) メタノール20ml中のKOH 3.2g、 $K_2CO_3$  0.5g及び $CH_2O$  0.3gの混拌せる冷却された(0~10°)混合物にメタノール5ml中の塩化アリル4.2gを加えた。温度を緩慢に40~50°に上げ、該混合物を混拌下に一夜放置した。水及び石油エーテルでの稀釈後、有機相を分離し、かつ蒸発し、減留で1-(1-ヒドロキシ-3,3-ジメチル-シクロヘキシル)-ペンタ-4-エン-1-イン7.5g(収率90%)が得られた。

$n_D^{20} = 1.4699$ ;  $d_4^{20} = 0.9354$

IR : 3450, 3080, 2235, 1640, 990 及び 910  $cm^{-1}$

d) 上で製造されたカルビノール7gを減留装置で $H_3BO_3$  2gの存在で12mmHgで、水形成が観察されなくなるまで加熱した。その後、温

例

オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン

(方法IIによる製造)

a) メチル-ビニルケトン467gイソブチルアルデヒド480ml、水700ml及びメタノール350mlより成る混合物を60~70°で3時間以内に、水1000ml、メタノール150ml及びKOH 25gより成る、窒素下に保持された混合物に滴加した。最後に、該反応混合物を1時間70°で混拌し、その後室温に冷却し、かつ水で稀釈した。分離した有機相を石油エーテルで取り出し、水で中性にまで洗浄し、乾燥し、蒸発させかつ分留した。4,4-ジメチル-シクロヘキス-2-エン-1-オン325g(収率40%)が沸点73~8°/15mmHgで得られた。

b) 上記のようにして得られたシクロヘキサンのケトン124gを接触的にイソプロパノール300ml中で $R_2NH$  2gの存在で水素雰囲気中

度を緩慢に120~130°に上げ、2:3の1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-イン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-インの混合物が得られた(5.3g : 収率70%)。引続く所望であるシクロヘキサンのケトンへの変換は上記(方法I) d) 項の方法により得られる。

d) b) によつて造られたカルビノールのシクロヘキサンのケトンへの直接変換は逐流で前記カルビノール3gを80%  $HOO_2H$  30mlで窒素下に2時間処理することにより得られた。水及び石油エーテルでの稀釈、引続く有機相の普通の処理及び引続く0.1mmHgでの球蒸留で2種のシクロヘキサンのケトンをそれぞれ1/2の割合で含有する混合物1.8gが得られた。

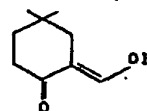
1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-イン

例

で還元した。こうして合計水素取入量23mlの後、4,4-ジメチル-シクロヘキサノン120gが得られた。

IR : 1720  $cm^{-1}$

c) エーテル200ml中の前記シクロヘキサンのケトン26gを45分以内に0°で、ナトリウムメトキシド粉末22g、硫酸エチル30g及びエーテル100mlより成る混合物に滴加した。この全体を混拌下に一夜放置し、その後、冷水600mlで加水分解し、30%  $HCl$  で酸性化した。石油エーテルで抽出し、該抽出物の洗浄及び乾燥、引続く蒸発及び蒸留で式：

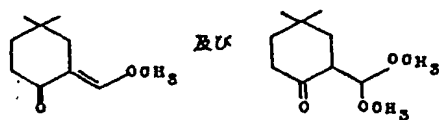


のホルミル誘導体26gが得られた(沸点29~33°/0.01mmHg(収率75%))。引続く前記化合物のエーテル化をトリメチルオルトホ

例

例

ルメートによつて実施した。このホルミルケトン1.5gをトリメチルオルトホルメート10.5g、メタノール20ml及びトルエンスルホン酸0.1gの存在ですぐに約68°で3~5分間加熱し、次いで該混合物を氷に注いだ。該混合物を石油エーテルで抽出すると、式：



のエーテルより成る混合物1.7gが得られた。

この混合物を更に純化せずに次の反応段階に使用した。

d) エーテル20ml中の前記エーテル混合物6.0gを窒素及び強力な攪拌下でエーテル30ml中の $\text{LiAlH}_4$  0.8gの混合物に添加し、全体を攪拌下に一夜放置した。普通の、水及び石油エーテルを用いる稀釈及び引続く、分離した有機相の通常の処理によつて、油状生成物6.8gが得られた。この油をトルエンスルホン酸0.3g

例

ル1.2gを $\text{MnO}_2$  2.0gとともに室温で窒素雰囲気下に攪拌した。酸化は36時間で終了した。濾過、澄明な濾液の蒸発及び球蒸留はメチル-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)ケトン1.08g(85%)を生ぜしめた。

$n_D^{20} = 1.4809$ ;  $d_4^{20} = 0.9309$

IR: 1670 及び 1640  $\text{cm}^{-1}$

g) 前記 f) 項の方法で製造されたケトン1.0gを、0°で1.2%のブチルリチウム溶液5gをエーテル70ml中のジイソプロピルアミン7.3gに加えることによつて形成された混合物に加えた。全体を1時間攪拌し、かつ臭化アリル8.8gを加え、その後、これを攪拌下に一夜放置した。該反応混合物をその後水で分解し、かつ該有機相を普通の処理にさらした。分留で1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンを20%含有する留分8gが得られた。このケトンの単離は準備されたv.p.°で実施した。

例

とともに1.5時間蒸留した、この混合物は、得られた残渣を蒸発及び球蒸留すると、1-オルミル-3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン7.8%を含有する留分4.2gを生ぜしめた。

e) エーテル20ml中の前記ホルミル-誘導体1.5gを攪拌下で、エーテル50ml中の沃化メチル1.3g、マグネシウムリボン1.25gから製造されたグリニヤール溶液に添加した。該混合物を2時間攪拌し、最後に氷に注いだ。通常の分離及び有機相の処理は球蒸留で、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-1-ヒドロキシ-エタン1.43gを生ぜしめた。

IR: 3400  $\text{cm}^{-1}$

NMR: 0.91(6H, 2s), 1.16(3H, t ≈ 6Hs), 4.06(1H, m), 5.53(1H, m),  $\delta$  ppm;

MS:  $M^+ = 154(21)$ ,  $m/e$ : 139(6), 121(16), 85(26), 69(20), 43(100)。

f) 石油エーテル50ml中の前記カルビノー

例

h) ヘキサン中の1.2%のブチルリチウム溶液5gをエーテル100mlに溶かし、0°でエーテル70ml中のジイソプロピルアミン7.3gの混合物に添加した。この混合物にメチル-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)ケトン1.0gを添加し、全体を攪拌下に1時間0°で保持した。その後、臭化アリル8.8gを加え、該反応混合物を室温で一晩放置した。g)項で示したような普通の処理は、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンの40%より成る混合物5.9gを生ぜしめた。準備されたv.p.°によつて純粋なケトンが得られた。

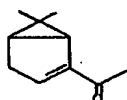
前記製造に出発物質として使用されたメチル-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)ケトンは、Z. Chem. 第9巻、第64頁(1969年)によつて合成した。

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-

オン、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキシル)-ペント-4-エン-1-オン

(方法Ⅳによる製造)

a) メタノール中の $\Delta^3$ -カレンのオゾン化をBer.第60巻、1591頁(1927年)によつて実施すると、式：



の化合物が生じた。この二環式ケトン、これの10倍のメタノール容液中の25% KOHの数滴とともに還流した。1時間後に該生成物を水及びエーテルで処理し、分離した有機相は蒸留で(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,4-ジエン-1-イル)メチルケトンを取率65%で生ぜしめた。

例

シ-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンとともに、相応するケトンを臭化アリルを用いて塩基性反応物質としてのリチウム-ジイソプロピルアミドの存在で方法Ⅱ、b)項に記載したと同じ方法で得られた。

ケトンの混合物を出発物質として使用した場合、最終生成物は準備されたv.p.c.で分離された。

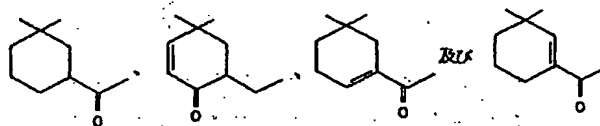
化合物は次の分析データを有した：

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキシル)-ペント-4-エン-1-オン  
 $n_D = 1.4749$  ;  $d_{20} = 0.9226$   
 IR = 3080, 1705, 1640, 990 及び 910  $\text{cm}^{-1}$  ;  
 NMR = 0.9(6H, 2s), 4.72 ~ 6.1(3H, m)  $\delta$  ppm ;  
 MS =  $M^+$  = 194(3);  $m/e$  : 179(2), 139(27), 117(60), 111(110), 69(92), 55(85), 41(40),  
 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4-

融点 : 27 ~ 30° ;  $n_D = 1.4886$  ;  
 $d_{20} = 0.9493$

IR : 1670, 1630, 1560, 720  $\text{cm}^{-1}$  ;  
 UV(EtOH) :  $\lambda$  : 220, 240 及び 310 nm

b) 木炭上のPdの存在で、前記ケトン15g上で実施した、引続く接触的還元は、次のケトンそれぞれの31:35:17:17の混合物を生ぜしめた：



これらのケトンは準備されたv.p.c.によつて他のものから分離することができた。

c) 1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキシル)-ペント-4-エン-1-オンは1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エ-

例

-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン

$n_D = 1.4788$  ;  $d_{20} = 0.9212$

IR : 3080, 1710, 1645, 990, 910 及び 722  $\text{cm}^{-1}$

NMR : 1.02(6H, 2s), 4.76 ~ 6.1(3H, m), 5.41(2H, m)  $\delta$  ppm ;

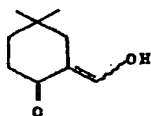
MS :  $M^+$  = 192(5);  $m/e$  : 177(7), 109(45), 83(82), 67(44), 55(100), 41(55)。

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,4-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4,6-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,5-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン、(方法Ⅴによる製造)

a) ナトリウムメトキシド5.2gを0~5℃で窒素雰囲気中エーテル7.0g中の酢酸エチル7.1gの混合物に添加した。20分間撹拌下に

例

保持された、得られた混合物に4,4-ジメチル-シクロヘキサ-2-エン-1-オン60gを滴加し、全体を攪拌下に一夜放置し、その後水に注いだ。エーテル相を分離させ、該水溶液をエーテルで洗浄し、HClで酸性化した。式：



のヒドロキシケトンとは分離し、取り出し、エーテル中で水で洗浄し、 $\text{NaHCO}_3$ を用いて中和させ、分留した。こうして沸点 $40 \sim 45^\circ/0.1 \text{ mmHg}$ を有する前記ヒドロキシケトン63.1g(収率87%)が得られた。

$n_D = 1.5231$ ;  $d_4^{20} = 1.036$

b) 前記ヒドロキシケトンと、方法Ⅲ、a)項に記載の方法と一致して、そのモノ-及びジメチルエーテル誘導体に変換した

モノ-メトキシケトン:  $n_D = 1.5167$ ;

64

ミル-シクロヘキサ-4,6-ジエン50%より成る生成物14gが得られた。純化は"ジラード (Dirard)"試験により可能であり、純粋なアルデヒド7.8g(収率35%)を分離することができる。

$n_D = 1.5089$ ;

$d_4^{20} = 0.9672$ ;

IR: 3060, 2620, 1675, 1575及び704  $\text{cm}^{-1}$ ;

d) ジエチルエーテル中の上で製造されたアルデヒド1.5gを窒素及び攪拌下に、エーテル20ml中のマグネシウムリボン0.3g及び1-ブロモプロパン-3-エン1.7gから製造されたグリニヤール溶液に添加した。その後、該反応混合物を1時間還流し、冷却後普通に処理した。球蒸留(100%0.01mmHg)で、1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4,6-ジエン-1-イル)-1-ヒドロキシ-ペンタ-4-エン1.5g(収率76%)が得られた。

$n_D = 1.4999$ ;  $d_4^{20} = 0.9754$

IR: 3450, 3080, 1640, 990, 910及び725  $\text{cm}^{-1}$

64

特開 昭50-105841(13)

$d_4^{20} = 1.035$

IR: 1680, 1625, 1590  $\text{cm}^{-1}$ ;

ジ-メトキシケトン:  $n_D = 1.4821$ ;

$d_4^{20} = 1.033$

IR: 1680, 770, 710  $\text{cm}^{-1}$

c) エーテル50ml中の、前記したようにして製造されたモノ-及びジメトキシケトンの7:3混合物26gを窒素及び強力な攪拌下にエーテル200ml中の $\text{LiAlH}_4$  5.5gの懸濁液に0~10°で添加した。攪拌下に一夜放置した後、この混合物を普通に処理し、エーテルで抽出した。こうして0.01mmHgの真空下に相応するカルピノールの混合物18.3gが得られた。

IR: 3400, 725  $\text{cm}^{-1}$ ;

この混合物をすぐに沸騰させて2時間トルエン250ml中のトルエンスルホン酸0.5gで処理した。球蒸留で、3,3-ジメチル-1-ホル

64

a) 前記カルピノール1gを石油エーテル200ml中の $\text{MnO}_2$  12gで窒素下に酸化した。全反応は24時間後に終了した。球蒸留で、純粋な1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-4,6-ジエン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン0.85gが0.1mmHgで得られた。

$n_D = 1.5009$ ;  $d_4^{20} = 0.9309$

IR: 3080, 1670, 1640, 1580, 990及び910  $\text{cm}^{-1}$

NMR: 1.01(6H, 2s), 4.75~6.1(3H, m), 5.8(2H, m)及び6.75(1H, m)  $\delta$  ppm;

MS =  $M^+$  = 190(20); m/e: 175(30), 146(16), 135(90), 119(100), 109(80), 91(80), 55(90), 41(40).

c) 1-メチレン-3,3-ジメチル-シクロヘキサ-5-エンをBull. Soc. Chim. France 4170(1972年)に記載された方法でイソホロールから出発して製造した。これの(1-ヒドロキシ-3,3-ジメチル-シクロヘキサ-5-エン-1-イル)-メチルアセテート

64

への変換は次のように実施した：

炭化水素 237 g を  $\text{OH}_2\text{O}$  300 ml に解かし、無水炭酸ナトリウム 280 g で処理した。該混合物に 40% 過酢酸 4.00 g を、次に反応温度を約 20 に保ちながら  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10 g を添加した。引続く水中での処理、有機相の分離、残渣の蒸留、単留された v.p. は所望である純粋なヒドロキシアセテートを生ぜしめた。

$n_D = 1.4741$  ;  $d^{20} = 1.031$

IR : 3450, 1740, 732  $\text{cm}^{-1}$

g) 上で直接に得られた残渣をトルエン 1000 ml に溶かし、トルエンスルホン酸 3 g の存在で水分離器中で還流した。1 時間後、(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1, 5-ジエン-1-イル)-メチルアセテートと(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-4, 6-ジエン-1-イル)-メチルアセテートより成る 1:1 混合物が得られた。

けん化及び引続く  $\text{MnO}_2$  の酸化で 1:2 混合物としての 1-ホルミル-3, 3-ジメチル-

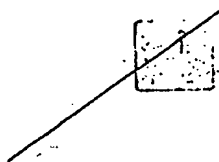
(64)

$n_D = 1.4981$  ;  $d^{20} = 0.9759$

IR : 3070, 1675, 1625 及び 722  $\text{cm}^{-1}$  ;

NMR : 1.11(6H, 2s), 4.8~6.1(3H, m), 5.5(2H, m), 8.47(1H, m)  $\delta$  ppm ;

MS :  $M^+ = 190(1)$  ;  $m/e$  : 175(80), 135(20), 119(100), 107(40), 91(55), 55(65), 43(25)。



(64)

特開 昭50-105841(14)

シクロヘキサ-4, 6-ジエン及び 1-ホルミル-3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1, 5-ジエンが得られた。

$n_D = 1.5022$  ;  $d^{20} = 0.9705$

h) 得られたアルデヒド混合物をすぐに相応するカルビノールを得るために前記した方法-a) 項参照-でブト-3-エニル-マグネシウムクロリドとのグリニヤール反応にさらし、この後若て  $\text{MnO}_2$  で所望のケトンに変換した。1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1, 5-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンは次の NMR データを示した。

1.1(6H, 2s), 2.3(2H, m), 4.8~6.1(3H, m), 5.65(2H, m) 及び 6.32(1H, m)  $\delta$  ppm.

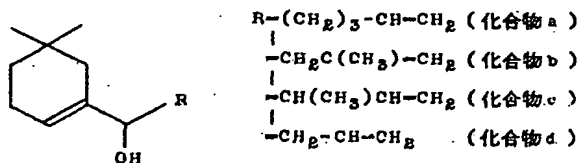
相応する 1, 4-ジエン誘導体、1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1, 4-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンが(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1, 4-ジエン-1-イル)メチルケトン及び臭化アリルから方法 II h) 項に記載した方法で得られた。

(65)

ブト-2-エン-1-イル(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-カルボキシレート, 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ヘキサ-5-エン-1-オン, 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-3-メチル-ブト-3-エン-1-オン, 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-2-メチル-ブト-3-エン-1-オン及び 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ブト-3-エン-1-オン。

(方法 II による製造)

a) 1-ホルミル-3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-方法 II 参照-を式：



(65)

の相応するヒドロキシーアルキル誘導体にグリニヤール反応で変換した。

## 化合物 a

 $n_D = 1.4832; d_{20} = 0.9143$ 
 $IR: 3450, 3075, 1640, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1}$ 

## 化合物 b

 $n_D = 1.4858; d_{20} = 0.9198$ 
 $IR: 3450, 3075, 1645 \text{ 及び } 885 \text{ cm}^{-1}$ 

## 化合物 c

 $n_D = 1.4845; d_{20} = 0.9198$ 
 $IR: 3400, 3075, 1645, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1}$ 

## 化合物 d

 $n_D = 1.4853; d_{20} = 0.9243$ 
 $IR: 3450, 3075, 1640, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1}$ 

b) 引続く酸化は下記に例証するようにして得られた:

カルピノールの10倍のトルエン中のカルピノール1重量部を10~15°で窒素下に、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  15部、濃 $\text{H}_2\text{SO}_4$  4部及び水5部と混合した。12時間攪拌した後、分離した有機相を普通の処理にさらした。蒸留すると、純粋な所望のケトンが得られた。

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ヘキス-5-エン-1-オン

 $n_D = 1.4868; d_{20} = 0.9226$ 
 $IR: 3075, 1665, 1640, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1};$ 
 $NMR: 0.91(6H, 2s), 4.75 \sim 6.0(3H, m)$ 
 $\delta_{ppm};$ 
 $MS: M^+ - 206(15); m/e: 152(72), 137(90), 109(100), 87(60), 53(40), 41(70)$ 

64

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-3-メチル-ブト-3-エン-1-オン

 $n_D = 1.4883; d_{20} = 0.9461$ 
 $IR: 3080, 1665, 1640, 885 \text{ cm}^{-1};$ 
 $NMR: 0.91(6H, 2s), 1.32(2H, t, J \approx 5Hs), 1.72(3H, s), 3.26(2H, m), 4.66 \text{ 及び } 4.8(2H, 2m), 6.78(1H, m) \delta_{ppm}.$ 
 $MS: M^+ - 192(1); m/e: 177(3), 137(100), 121(10), 109(40), 81(12), 87(36), 55(26), 41(18)$ 

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-2-メチル-ブト-3-エン-1-オン

 $n_D = 1.4822; d_{20} = 0.9358$ 
 $IR: 3075, 1665, 1640, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1};$ 
 $NMR: 0.91(6H, 2s), 1.18(3H, s, J \approx 7H_s)$ 

64

64

 $3.78(1H, m), 4.76 \sim 6.1(3H, m),$ 
 $6.79(1H, m) \delta_{ppm};$ 
 $MS: M^+ - 192(1); m/e: 177(2), 137(100), 124(3), 109(30), 81(12), 87(30), 31(16)$ 

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ブト-3-エン-1-オン

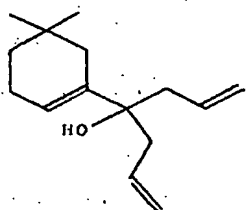
 $n_D = 1.4828; d_{20} = 0.9387$ 
 $IR: 3080, 1668, 1640, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1};$ 
 $NMR: 0.92(6H, 2s), 1.36(2H, t, J \approx 6H_s), 3.32(2H, d, J \approx 5H_s), 4.8 \sim 6.1(3H, m), 6.78(1H, m) \delta_{ppm};$ 
 $MS: M^+ - 178(3); m/e: 165(12), 137(100), 109(40), 87(44), 41(26)$ 

この後者の化合物は1-ホルミル-3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エンからエチル(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-

64



エン-1-イル)-カルボキシレートを経て合成することもできた。このエステル(ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティー(J. Am. Chem. Soc.), 第90巻, 5616(1968年)で製造)1.8gをグリニャール反応にさらし、アリル-臭化マグネシウムで式:



のカルビノールに変換した。これは  $n_D = 1.4928$ ;  $d^{20}_D = 0.9278$ , IR: 3450, 3080, 1640, 990及び910  $\text{cm}^{-1}$ を有した。上記カルビノール5gを約44.0°で12 mmHg下で熱分解すると、1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-プト-3-エン-1-オン65%より成る混合物

64

NMR: 0.9 (6H, 2s); 1.32 (2H, t, J=5Hz), 2.21 (2H, m), 4.45~6.2 (3H, m), 6.86 (1H, m)  $\delta_{\text{ppm}}$

MS:  $M^+ = 194$  (20);  $m/e$ : 179 (10), 153 (40), 137 (60), 107 (48), 93 (52), 67 (40), 41 (100)

1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-イルアセテート,

1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-イルホルメート,

1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-1,1-エチレンジオキシ-ベント-4-エン,

1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-イルアセテート,

1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-

64

3.5gが得られた。

プロブ-2-エン-1-イル(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-カルボキシレートをエチル(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-カルボキシレートから次のようにして製造した:

この後者のエステル3.6gを水及びメタノールより成る1:1溶液中の0.5 N KOH 44 mlとともに一夜煮沸した。得られた溶液を石油-エーテルで抽出し、液相を蒸発乾固した。固体残液をアセトン50 ml中で臭化アリル3.1gの存在で窒素下に2時間還流した。反応混合物の濾過後、澄明な濾液を蒸発させ、得られた残液を蒸留して所望のエステル3.1g(収率80%)が得られた。

沸点 70~75°/0.1 mmHg;  $n_D = 1.4789$ ;  $d^{20}_D = 0.9811$

IR: 3080, 1715, 1640, 990及び915  $\text{cm}^{-1}$ ;

64

6-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-イルホルメート,

1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-1,1-エチレンジオキシ-ベント-4-エン,

(方法Ⅷによる製造)

a) 1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-オン15g、別々に1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-オンをエーテル50 ml中でLiAlH<sub>4</sub> (2.2g)で、これら反応成分を1時間攪拌下に保持して還元した。相応するカルビノールが分留することによつて得られた。

b) 相応する酢酸塩への変換は普通のアセチル化法で無水酢酸で得られた:

1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-イルアセテート,

64

$n_D - 1.4648; d^{20} - 0.9374$

IR: 3080, 1730, 1635, 1230, 990

及び  $910\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 0.99 (6H, 2s), 1.98 (3H, s), 4.8~

6.1 (3H, m), 5.32 (1H, m)  $\delta_{\text{ppm}}$ ;

MS:  $M^+ - 236(0.1); m/e: 194(10),$

176(6), 161(15), 135

(30), 107(40), 93(25),

81(32), 55(35), 43(100)

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-  
6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-イルホルモート

$n_D - 1.4681; d^{20} - 0.9592$

IR: 3080, 1740, 1640, 990 及び

$910\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 0.91 及び 0.92 (6H, 2s), 1.32 (2H,

t, J  $\approx 5\text{Hz}$ ), 1.75 (2H, 1m), 1.98

(3H, s), 2.01 (2H, m), 4.8~6.1

(3H, m), 5.56 (1H, m)  $\delta_{\text{ppm}}$ .

MS:  $M^+ - 236(0.1); m/e: 194(14),$

例

MS:  $M^+ - 222(0.1); m/e: 208(1),$

177(15), 161(35), 135

(60), 109(70), 93(45),

81(55), 69(65), 55(90)

, 41(100)

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-  
6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-イルホルモート

$n_D - 1.4759; d^{20} - 0.9515$

IR: 3080, 1730, 1640, 1180, 990

及び  $910\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 0.92 及び 0.94 (6H, 2s), 4.8~6.1

(3H, m), 5.66 (1H, m), 7.92 (1H,

s)  $\delta_{\text{ppm}}$ ;

MS:  $M^+ - 222(1); m/e: 207(1),$

192(2), 176(24), 161(

24), 135(98), 107(60),

79(75), 69(50), 41(100)

d) エチレンケタール誘導体を相応するケトン  
から、これをベンゼン中のエチレングリコー

例

176(12), 135(40), 107

(26), 93(30), 79(32),

43(100)

e) 製造されたカルビノールのそれらの相応す  
る塩酸塩への交換は、これらをこれらの5倍  
容量の100%  $\text{HCO}_2\text{H}$  と、分子ふるい(2容  
量)及びトルエン(5容量)の存在で室温で  
反応させることによつて得られた。反応時間  
: 12時間。こうして得られたエステルの精  
製は、希釈剤としての9:1のヘキサン:エ  
ーテル混合物を有するシリカゲル上のクロマ  
トグラフィ-カラムによつて達成された。

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-  
1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-イルホルモート

$n_D - 1.4704; d^{20} - 0.9486$

IR: 3075, 1725, 1648, 1175, 990

及び  $910\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 0.98 (6H, 2s), 4.8~6.1 (3H, m),

5.4 (1H, m), 7.9 (1H, s)  $\delta_{\text{ppm}}$ ;

例

ルとトルエンスルホン酸の存在で反応させる  
ことによつて製造した。反応時間: 3~4時  
間

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-  
1-エン-1-イル)-1,1-エチレンジオ  
キシ-ペント-4-エン

$n_D - 1.4761; d^{20} - 0.9607$

IR: 3080, 1640, 1190, 1040, 990

及び  $910\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 1.0 (6H, 2s), 3.78 (4H, m), 4.72

~6.1 (3H, m), 5.5 (1H, m)  $\delta_{\text{ppm}}$

MS:  $M^+ - 236(0.1); m/e: 181(100),$

166(1), 137(2), 127(20

), 109(10), 73(10), 55

(12)

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-  
6-エン-1-イル)-1,1-エチレンジ  
オキシ-ペント-4-エン

$n_D - 1.4810; d^{20} - 0.9677$

IR: 3080, 1640, 1190, 1040, 990

例

及び  $910\text{cm}^{-1}$ ;NMR: 0.9 (6H, 2s), 3.8 (4H, m), 4.75  
~6.1 (3H, m), 5.75 (1H, m)  $\delta$  ppmMS:  $M^+$ -236 (0.1);  $m/e$ : 221 (1),  
207 (1), 181 (100), 137  
(15), 127 (20), 109 (10)  
.91 (7), 55 (20), 41 (10)1-(4,4-ジメチル-シクロヘキス-  
1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-  
1-オン

(方法Wによる製造)

a) 1-エチニル-4,4-ジメチルヘキサノールをジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティー (J. Chem. Soc.) 第79巻、5886 (1957年) に記載された方法によつて製造した。

b) 得られたアセチレンカルビノールのこれの相応するエニンへの変換は、これを塩化アルキルと方法1、b) 項に記載した方法で反応

轉

137 (100), 109 (20), 81  
(50), 69 (25), 55 (36),  
41 (30)1-(3,3,4-トリメチル-シクロヘ  
キス-6-エン-1-イル)-ペント-4-  
エン-1-オン.1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘ  
キス-6-エン-1-イル)-ペント-4-  
エン-1-オン及び1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘ  
キス-1-エン-1-イル)-ペント-4-  
エン-1-オン.

(方法Kでの製造)

出発するシクロヘキサノン、すなわち2,4,4-シクロヘキサノンは公知化合物である - Ber. 第94巻、2486 (1961年)。参照。



轉

させることにより収率78%で可能だった。

 $n_D-1.4919$ ;  $d_4^{20}-0.9378$ 

IR: 3400, 3080, 2290, 1640, 990

及び  $910\text{cm}^{-1}$ ;NMR: 0.96 (6H, 2s), 3.0 (2H, m),  
4.95~6.1 (3H, m)  $\delta$  ppmMS:  $M^+$ -192 (3);  $m/e$ : 177 (7),  
159 (8), 122 (100), 121  
(90), 71 (65), 43 (55)

e) 得られたケトンの引続く形成は、b) 項で得られた生成物を2~3時間これの2倍の80%硫酸と、ルーベ (Rupe) 反応条件下に反応させることにより生じる。収率68%。

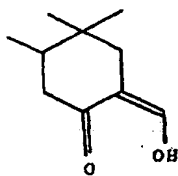
 $n_D-1.4881$ ;  $d_4^{20}-0.9298$ ;IR: 3080, 1670, 1640, 990 及び  
 $910\text{cm}^{-1}$ ;NMR: 0.92 (6H, 2s), 1.4 (3H, t,  
 $J=6\text{Hz}$ ), 4.75~6.1 (3H, m),  
6.69 (1H, m)  $\delta$  ppm;MS:  $M^+$ -192 (3);  $m/e$ : 177 (2),

轉

a)  $\text{CuCl}_2$  1.09 g を、ジエチルエーテル 200 ml 中のマグネシウムリボン 26.4 g 及び沃化メチル 156.2 g より製造されたグリニヤール溶液に少量づつ酸素雰囲気下に添加した。この反応混合物に、その後、エーテル溶液中の4,4-ジメチル-シクロヘキス-2-エン-1-オン 124 g を添加し、全体を2時間還流した。該混合物を、その後、塩化アンモニウムの飽和水溶液で加水分解し、普通の処理を施す。蒸留で3,4,4-トリメチル-シクロヘキサノン 88 g (収率63%) が生じた: 沸点  $80\sim 85^\circ/12\text{ mmHg}$ .b) 窒素下に保持されたエーテル 200 ml 中の硫酸メチル 46 g の冷却された混合物に、引続きナトリウムメトキシド 34 g 及び上で製造されたエーテル 100 ml 中のケトン 43 g を添加した。該混合物の温度は全添加中約  $5\sim 10^\circ$  に保持した。該混合物を一夜攪拌下に放置し、その後、粉砕された氷に注ぎ、その後、これをエーテルで抽出した。

轉

普通の処理で式：



のカルビノール30g(収率65%)が得られた。

- e) 相応するケトエーテルを、前記カルビノールをメタルオルトホルメートと方法Ⅱに記載された方法で反応させることにより得た。
- d) 引続く、相応する飽和エーテルへの還元をエーテル溶液中のLiAlH<sub>4</sub>で0~5°の温度で実施した。ケトエーテル7.7gからヒドロキシエーテル6.6gが得られた。
- e) 前記ヒドロキシエーテル4gをトルエン75ml中のトルエンスルホン酸0.2gとともに回流したようにして1-ホルミル-3,3,4-トリメチルシクロヘキス-6-エン

64

41(20)

同じ方法で、2,4,4-トリメチルシクロヘキサノールから出発して、1-(3,3,5-トリメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンが得られた：

$$n_D = 1.4853; d_{20} = 0.9170$$

$$IR: 3080, 1670, 1645, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1};$$

$$NMR: 1.11(3H, d, J=7Hz), 0.82 \text{ 及び } 1.03(6H, 1s), 4.78 \sim 6.1(3H, m), 6.5(1H, m) \delta \text{ ppm};$$

$$MS: M^+ = 206(45); m/e: 191(10), 165(25), 151(100), 123(95), 81(60), 67(60), 55(65), 41(55)$$

次の製造に出発物質として使用された1-ヒドロキシ-1-エチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールはデーグンスタイン(W. Ziegenstein)著、"エチニリールン

64

特開 昭50-105841(19)

2.7gが得られた。

$$n_D = 1.4849; d_{20} = 0.9484$$

- f) ブト-4-エン-1-イル塩化マグネシウム添加による1-(3,3,4-トリメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オールの形成及び引続くMnO<sub>2</sub>による酸化を方法Ⅴ、e)項で実施すると次のものが得られた：

1-(3,3,4-トリメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン

$$n_D = 1.4896; d_{20} = 0.9311$$

$$IR: 3080, 1670, 1640, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1};$$

$$NMR: 0.9(3H, d, J=6Hz), 0.78 \text{ 及び } 0.99(6H, 2s), 4.78 \sim 6.1(3H, m),$$

$$6.7(1H, m) \delta \text{ ppm};$$

$$MS: M^+ = 206(10); m/e: 191(5), 151(100), 123(22), 95(12), 81(35), 70(20), 55(35).$$

64

ク・ウント・アルキニールンク(Aethinylierung und Alkinylierung)"、第9頁、フェルラーグ・ヘミー(Verlag Chemie)、(1963年)に従って製造した。1-(3,3,5-トリメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンへの変換は方法Ⅰ、d)項に記載した方法で実施した。分析データは次の通りであった：

$$n_D = 1.4836; d_{20} = 0.9107$$

$$IR: 3080, 1670, 1645, 990 \text{ 及び } 910 \text{ cm}^{-1};$$

$$NMR: 1.02(3H, d, J=6Hz), 1.08 \text{ 及び } 1.1(6H, 2s), 4.78 \sim 6.1(3H, m), 6.4(1H, m) \delta \text{ ppm};$$

$$MS: M^+ = 206(20); m/e: 191(7), 177(8), 151(90), 123(100), 81(55), 55(44), 41(30)$$

64

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ヘキス-4-エン-1-オン(I),

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ヘキス-4-エン-1-オン(II),

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-3-メチル-ペン-4-エン-1-オン(III)

及び1-(3,3-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-3-メチル-ペン-4-エン-1-オン(IV)

(方法Xによる製造)

(i)  $n_D-1.4921; d^{20}_D-0.9296$

IR: 1670, 1640, 965 $cm^{-1}$ ;

NMR: 0.9(6H, 2s), 1.6(3H, d,  $J \approx 4Hz$ ), 5.3(2H, m), 6.66

(1H, m)  $\delta$  ppm;

MS:  $M^+-206(15); m/e: 191(8), 177(7), 137(100).$

04

(iv)

$n_D-1.4889; d^{20}_D-0.9311$

IR: 3080, 1665, 1635, 985及び910 $cm^{-1}$ ;

NMR: 1.02(3H, d,  $J \approx 7Hz$ ), 1.11(6H, 2s), 4.72~6.1(3H, m), 6.4(1H, m)  $\delta$  ppm.

MS:  $M^+-206(8); m/e: 191(3), 137(100), 109(65), 67(30), 41(32).$

1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキサ-1,5-ジエン-1-イル)-ペン-4-エン-1-オン、及び1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキサ-4,6-ジエン-1-イル)-ペン-4-エン-1-オン

(方法Xによる製造)

このタイトルの化合物は方法Vに記載された方法と同様にして、2,4,4-トリメチル-シクロヘキス-2-エン-1-オンから

04

109(58), 81(22), 67(40), 41(45)

(ii)

$n_D-1.500; d^{20}_D-0.9378$

IR: 1670, 1645, 965 $cm^{-1}$ ;

NMR: 1.02(6H, 2s), 1.6(3H, d,  $J \approx 5Hz$ ), 5.3(2H, m), 6.62(1H, m)  $\delta$  ppm;

MS:  $M^+-206(15); m/e: 188(12), 146(90), 137(100), 131(55), 109(75), 83(48), 55(60), 41(65).$

(iii)

$n_D-1.4873; d^{20}_D-0.9202$

IR: 3080, 1670, 1650, 1645, 990及び910 $cm^{-1}$ ;

NMR: 1.01(3H, d,  $J \approx 6Hz$ ), 0.92(6H, 2s), 4.7~6.1(3H, m), 6.74(1H, m)  $\delta$  ppm.

04

出発して製造した。

1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキサ-1,5-ジエン-1-イル)-ペン-4-エン-1-オン

$n_D-1.5132; d^{20}_D-0.9612$

IR: 3080, 1650, 1640, 1570, 990, 910 $cm^{-1}$ ;

MS:  $M^+-204(8); m/e: 109(14)$

1-(3,3,5-トリメチル-シクロヘキサ-4,6-ジエン-1-イル)-ペン-4-エン-1-オン

IR: 3080, 1660, 1645, 1575, 990及び910 $cm^{-1}$ ;

NMR: 0.94(6H, 2s), 1.6(3H, d,  $J \approx 2Hz$ ), 2.22(2H, d,  $J \approx 2Hz$ ), 4.7~6.1(3H, m), 5.55及び6.61(2H, 2s)  $\delta$  ppm.

MS:  $M^+-204(15); m/e: 189(25)$

1-(3,5-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペン-4-エン-

04

1-オン(i)、1-(シス3,4-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペン  
ト-4-エン-1-オン(ii)、1-(トランス  
3,4-ジメチル-シクロヘキス-6-エン  
-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン  
(iii)及び1-(トランス3,4-ジメチル-ジ  
クロヘキス-1-エン-1-イル)-ペン  
ト-4-エン-1-オン(iv)。

(方法Ⅲによる製造)

タイトルの化合物は方法Ⅲに記載した方法  
と同様にして製造した。

こうして得られた化合物の分析データは次  
の通りである：

i)

$n_D - 1.4881; d^{20} - 0.9249$

IR: 3075, 1665, 1640, 990 及び  
910  $\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 1.04 及び 1.12 (6H, 2d,  $J \approx 7\text{Hz}$ ),  
2.2~2.9 (4H, m), 4.75~6.2 (3H  
, m), 6.65 (1H, m)  $\delta$  ppm;

04

NMR: 0.98 (6H, 2d,  $J \approx 7\text{Hz}$ ), 2.75  
(4H, m), 4.88~6.1 (3H, m), 6.8  
5 (1H, m)  $\delta$  ppm;

MS:  $M^+ - 192(7); m/e: 177(4), 13$   
7(100), 109(40), 81  
(18), 67(38), 55(30),  
41(25)

ii)

$n_D - 1.4888; d^{20} - 0.9290$

IR: 3080, 1665, 1645, 992 及び  
910  $\text{cm}^{-1}$ ;

NMR: 1.04 (3H, d,  $J \approx 8\text{Hz}$ ), 1.12  
(3H, d,  $J \approx 8\text{Hz}$ ), 2.75 (4H, m)  
4.9~6.1 (3H, m), 6.65 (1H, m)  
 $\delta$  ppm;

MS:  $M^+ - 192(15); m/e: 177(6),$   
151(14), 137(100),  
121(6), 109(85), 85(  
11), 81(16), 67(48),  
55(44), 41(38)。

04

MS:  $M^+ - 192(1); m/e: 191(25), 1$   
77(2), 137(100), 109(9  
8), 87(55), 55(50), 41(  
35)

ii)

$n_D - 1.4929; d^{20} - 0.9410$

IR: 3080, 1665, 1640, 990 及び 910  $\text{cm}^{-1}$

NMR (90MHz): 0.85 及び 0.87 (6H, 2d,  
 $J \approx 7\text{Hz}$ ), 2.75 (4H, m)  
4.9~6.1 (3H, m), 6.8  
(1H, m)  $\delta$  ppm;

MS:  $M^+ - 192(6); m/e: 177(4), 18$   
3(2), 137(100), 109(40  
) , 81(15), 67(43), 55(3  
8), 41(36)

iii)

$n_D - 1.4899; d^{20} - 0.9292$

IR: 3080, 1665, 1645, 995 及び 910  $\text{cm}^{-1}$

04

次に本発明を実施例につき詳説する：

#### 例 1

"チフレ(chyre)"タイプのベース香料組  
成物を下記成分を混合することにより製造した  
(重量部)：

合成ジャスミン	150
ベチベリルアセテート	60
合成白水せん	10
合成ブルガリアローズ	50
合成ベルガモット	150
合成レモン	50
アンゲリカ根油 10 %	20
$\alpha$ -イソメチル-イオノン	80
シクロペンタデカノリド 10 %	50
ムスコニ 10 %	50
アーウンデカラクトン 10 %	50
ウンデシレンアルデヒド 10 %	50
無水オークモス 50 %	50
ドデカノール 10 %	10
合成シベツト	50

04

イランエキストラ (Ylang extra)	20
ヤンダルウッド油マイソール	20
ムスクトン	20
1,1-ジメチル-4-アセチル-6-テール-ブチリデン	10
合成コンバラリア	50
	1000

## ※ ジエチルフタレート中

前記ベース95gに1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-オン10%<sup>※</sup>溶液5gを加えることにより、新規組成物が得られた。この組成物は、ベース組成物により示されるより明確に更に洗練された、オリジナルな調和のとれた潤滑性を有し、その上殊にベースの芳香特性と良好に適合する青物様、草様及び刺激調を有した。

上の例において、1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-オンを1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-

04

スチラリルアセテート	20
パツチユリ油	20
イソカムフィルシクロヘキサノール	20
α-イソメチル-イオンオン	20
ジメチルシクロヘキサン-カルブアルデヒド10% <sup>※</sup>	20
合 計	900

## ※ ジエチルフタレート中

上記ベース組成物90gに1%<sup>※</sup> 1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-6-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-オン10gを添加することにより、新規組成物が得られた。この組成物はベース組成物と較べると、更に特徴のある青物及び草のトップ・ノート (top note) のあるフレッシュな更に調和のとれた潤滑性を有する。

上記例において、前記ケトンに1-(3,3-ジメチルシクロヘキス-1-エン-1-イル)-ベント-4-エン-1-オンに代えたが、少ない効果が観察されたにすぎない。

04

ベント-4-エン-1-オンに代えることによつて、同様の結果が観察された。しかしながら、効果はより少なかった。

## 例 2

アフターシェープローションのベース香料組成物を下記成分を混合することにより製造した (重量部) :

合成ベルガモット	120
β-テール-ブチルシクロヘキサノン	100
セドリルアセテート	100
メチル-オクチルアセトアルデヒド10% <sup>※</sup>	80
合成ジャスミン	80
レモン油	60
フロリダオレンジ油	50
"ムス・ダルブル (Mousse d'arbre)" 凝固物50% <sup>※</sup>	50
無水ラベンジン油 (Absolute Lavandin oil)	40
丁子油マダガスカル	40
トリメチルシクロデカトリエンエボキシド	40
合成ネロリ	40
ウンデカナール10% <sup>※</sup>	20

04

## 例 3

"オー・ド・トワレ"用の香料ベース組成物を下記成分を混合して製造した (重量部) :

パツチユリ油	30
ベチベリルアセテート	50
合成ジャスミン油	50
合成ローズ油	100
ガルバヌム油	20
合成ベルガモット	80
アンゲリカ根油10% <sup>※</sup>	20
α-イソメチル-イオン	100
ヒドロキシーシトロネラール	80
シクロペンタデカノリド10% <sup>※</sup>	50
γ-ウンデカラクトン10% <sup>※</sup>	20
ウンデシレンアルデヒド10% <sup>※</sup>	70
メチル-フェニルアルデヒド10% <sup>※</sup>	10
ドデカナール1% <sup>※</sup>	20
フェニルアセトアルデヒド10% <sup>※</sup>	20
β-ダマスコン10% <sup>※</sup>	20
フェニル-メチルカルビノール	20

04

合成シベツト	5
イランイラン	25
サンダルウッド油マイソール	20
クマリン	20
ムスクゲトン	30
オークモス50%※	20
オイゲノール	40
レモン油	20
ジエチルフタレート	60
	1000

※ジエチルフタレート中

上記 ベース90gに1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,5-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン10gを加えることによつて、新規組成物が得られた。この組成物は、ベースと較べると、改良された香料の、殊に快適な調を有した。1%の濃度ですら、前記組成物は同様の明確な効果を達成した。

上記例の1-(3,3-ジメチル-シクロヘ

例 4

## 例 4

トイレ石けん用香料ベース組成物を下記成分を混合することにより製造した(重量部):

ウンデシレンアルデヒド10%※	50
メチル-ノニルアルデヒド10%※	20
メチル-(1-オクソ-2-ベンチル-シクロペンチル)-アセテート10%※	20
合成アンブラ10%※	20
エチルメチルアセチルグリシレート10%※	20
クマリン	30
ヘリオトロピン	20
1,1-ジメチル-4-アセチル-6-テール-ブチルインダン	30
アセチルセドリン	60
フェニルエチル-カルビニルアセテート	10
ベンジルサリシレート	30
α-イソメチル-イオノン	60
バツチユリ油	10
ヘキシルシンナムアルデヒド	50
フェニル-エチルアルコール	100
合成ゲラニウム	50

例 5

キサ-1,5-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンを下記化合物の1つ:

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-イルホルメート、

1-(3,3-ジメチル-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ヘキサ-5-エン-1-オン、

プロブ-2-エン-1-イル(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-カルボキシレート、

1-(3,3-ジメチル-シクロヘキサ-1,4-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン又は

1-(4,4-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オンで該組成物の重量に対して0.01%~2%の濃度範囲で代えることにより、より明確な香料様及び果物様特性を有する新規組成物が得られた。

例 6

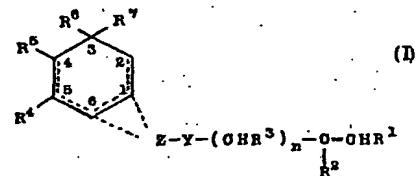
"Mousse d'arbre" 凝固物50%※	40
ガルバヌム	5
合成イランイラン	65
シクラメンアルデヒド	40
ベンジルアセテート	50
合成ベルガモット	200
	1000

※ジエチルフタレート中

このベースに例3に記載した化合物の1つを、この例に記載したと同じ濃度又はこれらの2倍までの濃度で添加することによつて、改良された拡散力を有する新規組成物が得られた。

次に本発明の実施態様並びに関連事項を列挙する:

1)式:





(この式は飽和環又は、点線で示したように、環の1-、4-もしくは6-位で独立した二重結合又は1-及び4-、1-及び5-、又は4-及び6-位で2つの二重結合を有し、該式中、

$n$  は整数0、1又は2を表わし；

$m$  は1-又は6-位で環の炭素原子と結合しており、かつ基-OR<sup>1</sup>、-OR<sup>2</sup>又は $\begin{matrix} \text{OR}^1 \\ \text{OR}^2 \end{matrix}$  (式

中R<sup>1</sup>はアシル基を表わし、R<sup>2</sup>は独立している場合には、炭素原子数1~6を有するアルキル基又は、一緒になっている場合には、炭素原子数2~6を有するアルキレニル基を表わす)を表わし；

Xは酸素原子又はメチレン基を表わし；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>の各々は水素を表わし、又はこれらの1つはメチル基を表わし、他の各々は水素原子を表わす、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>の各々は炭素原子数1~3のアルキル基を表わし、又はこれらの1つは前記のアルキル基を表わし、他者は

例

1-イルアセテート。

9) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-イルホルメート。

10) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-1, 1-エチレン-ジオキシ-ペンタ-4-エン。

11) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-イルアセテート。

12) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-イルホルメート。

13) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-1, 1-エチレン-ジオキシ-ペンタ-4-エン。

14) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1, 4-ジエン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

15) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ

水素原子を表わす)の化合物。

2) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1-ペンタ-4-エン-1-オン。

3) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

4) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

5) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-4, 6-ジエン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

6) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1, 5-ジエン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

7) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-4-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

8) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-

例

-6-エン-1-イル)-ヘキサ-5-エン-1-オン。

16) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ヘキサ-4-エン-1-オン。

17) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ヘキサ-4-エン-1-オン。

18) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-3-メチル-ペンタ-4-エン-1-オン。

19) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-3-メチル-ペンタ-4-エン-1-オン。

20) 1-(4, 4-ジメチル-シクロヘキサ-1-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

21) 1-(3, 3, 4-トリメチル-シクロヘキサ-6-エン-1-イル)-ペンタ-4-エン-1-オン。

例

例

22) 1-(3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

23) 1-(3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

24) 1-(3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサ-4, 6-ジエン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

25) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-プト-3-エン-1-オン。

26) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-3-メチル-プト-3-エン-1-オン。

27) 1-(3, 3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-2-メチル-プト-3-エン-1-オン。

28) プロブ-2-エン-1-イル(3, 3-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル

)-カルボキシレート。

29) 1-(3, 5-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

30) 1-(シス-3, 4-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

31) 1-(トランス-3, 4-ジメチル-シクロヘキス-6-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

32) 1-(トランス-3, 4-ジメチル-シクロヘキス-1-エン-1-イル)-ペント-4-エン-1-オン。

33) 前記第1)項〜第32)項の任意の少なくとも1つの化合物と賦形剤、キャリア又は稀釈剤より成る香料組成物。

34) 芳香変性成分として、前記第1)項〜第32)項の任意の少なくとも1つの化合物を含有する賦香された製品。

代理人・弁護士 ローランド・ゾンデルホフ (ほか1名)



60

60

## 5. 添附書類の目録

(1) 明細書	1 通
( ) 図面	通
(2) 委任状	1 通
(3) 優先権証明書	1 通
( ) 出願審査請求書	通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

### (a) 発明者

住所 スイス国シエーン・ブルグ/ジュネーヴ・シュマン・デユ・  
プテ・ベレール 45  
氏名 ブルーノ・ヴァイルハルム  
住所 スイス国コミニイ/ボウ・スウ・シエ・トロベ(被地なし)  
氏名 フリッツ・ガウチエイ

### (a) 代理人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号  
新東京ビルディング 電話(216)5031〜5番  
氏名 (6161) 弁護士 矢野敏雄



## 庁内整理番号

### ⑤2日本分類

### ⑤1 Int. Cl?

A24B 3/12  
A61K 47/00  
A61K 7/00  
A23K 1/16  
C11D 9/44